

## POWDER COATING MATERIAL FOR CAST-IRON PIPE

14 - W1292-02

**Patent number:** JP10316897  
**Publication date:** 1998-12-02  
**Inventor:** KOIDE HIDEO; ONODERA KAZUYUKI; MIYAZAWA MASASHI; KITAGAWA MASAYOSHI; MICHUURA YOSHISADA; DEGUCHI TAKAAKI; HANANO KAZUHITO; SAITO MASAHIKO  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEM INC.; KURIMOTO LTD  
**Classification:**  
- international: C09D5/03; B05D7/14; C09D163/02  
- european:  
**Application number:** JP19980065134 19980316  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP10316897**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a powder coating material for cast-iron pipes, excellent in low-temperature curability and storage stability, and capable of giving a coating film excellent in corrosionproofness, adhesiveness, water resistance and chemical resistance, by including a specific solid bisphenol type epoxy resin and a phenolic curing agent as the essential components.

**SOLUTION:** This powder coating material essentially comprises (A) a solid bisphenol type epoxy resin 0.03-0.07 meq/g in  $\alpha$ -glycol content,  $\leq 200$  ppm in hydrolyzable chlorine content and 740-1,300 g/eq in epoxy quivalent, and formed by reaction of a bisphenol compound with a liquid bisphenol type epoxy resin and (B) a phenolic curing agent of the formula (R is H, a 1-4C alkyl or phenyl; (n) is 0-6) such as a bisphenol-based curing agent, with the equivalent ratio of the epoxy group in the component A to the active hydrogen in the component B being pref. (1.0:0.6) to (1.0:1.2).

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316897

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) IntCl.<sup>9</sup>  
C 0 9 D 5/03  
B 0 5 D 7/14  
C 0 9 D 163/02  
// B 0 5 D 7/22  
C 0 8 G 59/62

識別記号

F I

C 0 9 D 5/03  
B 0 5 D 7/14  
C 0 9 D 163/02  
B 0 5 D 7/22  
C 0 8 G 59/62

K

C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-65134  
(22) 出願日 平成10年(1998)3月16日  
(31) 優先権主張番号 特願平9-66209  
(32) 優先日 平9(1997)3月19日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(71) 出願人 000142595  
株式会社栗本鐵工所  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号  
(72) 発明者 小出 英夫  
千葉県市原市辰巳台東4-4-336  
(72) 発明者 小野寺 和之  
千葉県佐倉市上志津1805-1 巷-713  
(72) 発明者 宮澤 賢史  
千葉県市原市出津240-1  
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳鉄管用粉体塗料

(57) 【要約】

【課題】 硬化性に著しく優れ、低温硬化が可能となると同時に、貯蔵安定性、更に塗膜物性にも良好な鋳鉄管用粉体塗料を提供する。

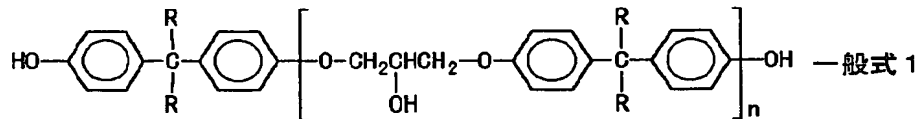
【解決手段】 液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールAとを反応させて得られる、 $\alpha$ グリコール量が0.03~0.07 meq/gで、かつ加水分解性塩素が200 ppm以下である固形ビスフェノール型エポキシ樹脂と、ビスフェノール系樹脂とを配合。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha$ グリコール量が0.03～0.07 meq/gで、かつ加水分解性塩素が200 ppm以下である固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)と、フェノール系硬化剤(B)とを必須成分とすることを特徴とする鋳鉄管用粉体塗料。

【請求項2】 固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)が、エポキシ当量740～1300 g/eqのものである請求項1記載の鋳鉄管用粉体塗料。

【請求項3】 固形ビスフェノール型エポキシ樹脂



(式中、Rは水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基であり、nは0～6の整数である。)

【請求項6】 固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)と、フェノール系硬化剤(B)に加え、更に、その他の硬化剤(B')を併用する請求項1～5の何れか1つに記載の鋳鉄管用粉体塗料。

【請求項7】 固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)とフェノール系硬化剤(B)及びその他の硬化剤(B')との使用割合が、当量基準で、(固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基)/(硬化剤(B)及びその他の硬化剤(B')中の活性水素の合計) = (1.0/0.6)～(1.0/1.2)となる割合である請求項6記載の鋳鉄管用粉体塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鋳鉄管の内外面の塗装に適した粉体塗料、更に詳しくは、密着性、耐水性、耐薬品性および機械的特性に優れ、また、速硬化性でなおかつ貯蔵安定性に優れた鋳鉄管用粉体塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】上下道管、工業用水管、ガス管など広く流体輸送に使用されている鋳鉄管類は土中埋設による外面腐食や流体による内面腐食を防止するため塗装が施されている。

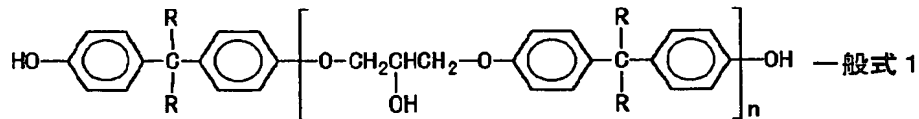
【0003】近年、この鋳鉄管の内面腐食防止用の塗料として、優れた防食性、密着性、耐水性、耐薬品性および機械的特性よりエポキシ粉体塗料により塗装されるケースが増加している。この粉体塗料は、塗装前に被塗物を予熱し、この熱により、粉体塗料のレベリングおよび硬化がなされる。そして、被塗物の予熱にかかるエネルギーコストは、製造物の製造コストに大きく影響する為、このことから、現行200℃以上の予熱温度を150～180℃へ低温化した硬化システムが求められている。

(A)が、液状ビスフェノール型エポキシ樹脂にビスフェノール類を反応させて得られるものである請求項1又は2記載の鋳鉄管用粉体塗料。

【請求項4】 フェノール系硬化剤(B)が、ビスフェノール系硬化剤である請求項1、2又は3記載の鋳鉄管用粉体塗料。

【請求項5】 ビスフェノール系硬化剤が、下記一般式1で示されるものである請求項4記載の鋳鉄管用粉体塗料。

## 【化1】



【0004】このような低温下での十分な粉体塗料の硬化および塗膜形成を行うには、粉体塗料の硬化性を高めることが必要であり、その手段として例えば、粉体塗料の主剤として用いるエポキシ樹脂として、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、一部ノボラック型エポキシ樹脂を併用する技術が知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のビスフェノールA型エポキシ樹脂に、一部ノボラック型エポキシ樹脂を併用した粉体塗料は、硬化性は改善されるものの、その一方で、塗料の貯蔵安定性や塗膜物性の低下が起こるという課題を有していた。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、硬化性に著しく優れ、低温硬化が可能となると同時に、貯蔵安定性、更に塗膜物性にも良好な鋳鉄管用粉体塗料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、鋳鉄管用粉体塗料に用いるエポキシ樹脂として、特定のビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることによって、貯蔵安定性、塗膜物性を低下させることなく硬化性を著しく改善できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明が解決しようとする課題は、 $\alpha$ グリコール量が0.03～0.07 meq/gで、かつ加水分解性塩素が200 ppm以下である固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)とフェノール系硬化剤(B)とを必須成分とすることを特徴とする鋳鉄管用粉体塗料に関する。

【0009】本発明で用いる固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)は、 $\alpha$ グリコール量が0.03～0.07 meq/gで、かつ加水分解性塩素量が200 ppm以下にすることにより、貯蔵安定性と硬化性とを兼備させるという従来にない効果を発現するものである。

【0010】即ち、加水分解性塩素量200 ppm以下において、硬化性が飛躍的に向上する。一方、加水分解

性塩量一定の基では $\alpha$ グリコール量が0.03~0.07 meq/gの範囲において、優れた貯蔵安定性を発現する。そして、この0.03~0.07 meq/gの範囲においては、加水分解性塩素量が低い方が貯蔵安定性は良好なものとなり、前記200 ppm以下においては極めて顕著なものとなる。ここで特筆すべきは、一般に $\alpha$ グリコール量は低いほど硬化性は良好となるが、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)においては $\alpha$ グリコール量0.03~0.07 meq/gと高いにも係わらず、優れた硬化性を発現する点にある。

【0011】従って、 $\alpha$ グリコール量が0.03~0.07 meq/gで、かつ、加水分解性塩素量が200 ppm以下である固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)は、貯蔵安定性と共に硬化性とを兼備させることができる。

【0012】また、粉体塗料の硬化性と貯蔵安定性とのバランスが一層優れたものとなる点から、加水分解性塩素は100 ppm以下がより好ましく、 $\alpha$ グリコール量は0.03~0.07 meq/gの範囲が好ましい。

【0013】このような固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)としては、常温で固形のものであれば特に制限されないものであるが、具体的には、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールF型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも特に本発明の効果がより顕著になる点からビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

【0014】また、上記固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)は、ビスフェノール類とエピハロヒドリンとを反応させる、所謂一段法にて製造されるものであってもよいし、また、ビスフェノール類とエピハロヒドリンとを反応させてビスフェノール型エポキシ樹脂を製造した後、当該エポキシ樹脂に更にビスフェノール類を反応させる、所謂二段法にて製造したものであってもよい。

【0015】一段法としては、例えば、  
①エピクロロヒドリンとグリシドールとの混合物を、ビスフェノール類と反応させて、目的とする分子量まで反応させる方法、

②エピクロロヒドリンを予めアルカリ金属水酸化物と反応させて、エピクロロヒドリンとグリシドールとの混合物とし、次いで、これをビスフェノール類と反応させて、目的とする分子量まで反応させる方法、

③エピクロロヒドリンとビスフェノール類とを目的とする分子量まで反応させて固形ビスフェノール型エポキシ樹脂とした後、アルカリ金属水酸化物と反応させて末端エポキシ基を $\alpha$ グリコール化する方法が挙げられ、

【0016】二段法としては、例えば、  
④エピクロロヒドリンを予めアルカリ金属水酸化物と反応させて、エピクロロヒドリンとグリシドールとの混合物とし、次いで、これをビスフェノール類と反応させて

中間液状エポキシ樹脂を得、次いで、これをビスフェノール類で高分子量化する方法、

⑤エピクロロヒドリンをビスフェノール類と反応させて中間液状エポキシ樹脂を得、更にこれを、グリシドール及びビスフェノール類と反応させて高分子量化する方法、

⑥エピクロロヒドリンをビスフェノール類と反応させて中間液状エポキシ樹脂を得、これをアルカリ金属水酸化物と反応させて末端エポキシ基を $\alpha$ グリコール化した後、ビスフェノール類で高分子量化する方法、

⑦エピクロロヒドリンをビスフェノール類と反応させて中間液状エポキシ樹脂を得、更にこれをビスフェノール類で高分子量化させて固形ビスフェノール型エポキシ樹脂とした後、アルカリ金属水酸化物と反応させて末端エポキシ基を $\alpha$ グリコール化する方法、等が挙げられる。

【0017】これらの中でも、特に目的とするエポキシ当量への調整が容易である点から後者の二段法が好ましく、特に、 $\alpha$ グリコール量の調整が容易である点から④の方法が好ましい。

【0018】以下に方法④について更に詳述する。即ち、方法④は、エピクロロヒドリンとアルカリ金属水酸化物水溶液とを反応させてエピクロロヒドリンとグリシドールとの混合物を得(工程1)、該混合物とビスフェノール類とをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させて中間液状エポキシ樹脂を得(工程2)、次いで、該中間液状エポキシ樹脂をビスフェノール類と反応させて高分子量化する(工程3)ものである。

【0019】工程1におけるエピクロロヒドリンとアルカリ金属水酸化物水溶液との反応条件としては、特に制限されるものではないが、エピクロロヒドリンと1~20重量%のアルカリ金属水酸化物の水溶液を70~100℃、好ましくは85~95℃で接触させる方法が挙げられ、このように反応させることにより容易にグリシドールとエピクロロヒドリンとの混合物を生成することができる。該混合物中のグリシドールとエピクロロヒドリンとの存在比は、特に制限されないが、重量比率で、前者/後者=(2~10)/(98~90)でなる範囲が、生成エポキシ樹脂中の $\alpha$ -グリコール含有量の調整が容易である点から好ましい。

【0020】次いで、工程2として、得られたエピクロロヒドリンとグリシドールとの混合物とビスフェノール類とをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させる。ここで、具体的な方法としては、特に制限されないが、生産性の点から、工程1の反応終了後、そのまま該反応容器にビスフェノール類を加えて溶解し、次いで、アルカリ金属水酸化物を添加する方法が挙げられる。

【0021】エピクロロヒドリンとグリシドールとの混合物と、ビスフェノール類との反応割合は、特に制限されないが、モル比で前者/後者=5~20モルであることが、目的とする $\alpha$ -グリコール量の調整が容易で、か

つ、エポキシ当量を低減できる点で好ましい。

【0022】この際、グリシジルエーテル化の反応としては、具体的には、

工程2の1:ビスフェノール類とグリシドールを含有したエピクロロヒドリン中に、常圧又は減圧下、70~110℃で5~50重量%アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に添加し、3~5時間反応させた後、有機溶媒及び水を加え、生成した塩化ナトリウムを分液除去し、工程2の2:次いで、有機層に5~50重量%アルカリ金属水酸化物の水溶液を加え、70~100℃、1~2時間反応させ、反応終了後、副生したアルカリ金属塩を水を加えて溶解して除き、更に、エピクロロヒドリンを蒸留により回収し、目的とする中間液状エポキシ樹脂を製造することができる。

【0023】この際、工程2の2におけるアルカリ金属水酸化物水溶液の使用量を調整することによって、中間液状エポキシ樹脂中の加水分解塩素量を調整することができ、それによって最終的に得られる固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)中の加水分解塩素量を調整できる。

【0024】具体的には、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)中の加水分解塩素量を200ppm以下にする為には、中間液状エポキシ樹脂中の加水分解塩素量を300ppm以下にすることが好ましく、その場合、工程2の2におけるアルカリ金属水酸化物水溶液の使用量を、工程2の1で得られた粗エポキシ樹脂中の塩素原子に対して1.3~2.0当量となる割合にすることが好ましい。また、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)中の加水分解塩素量を100ppm以下にするには、中間液状エポキシ樹脂中の加水分解塩素量を160ppm以下にすることが好ましく、その場合、工程2の2におけるアルカリ金属水酸化物水溶液の使用量を、工程2の1で得られた粗エポキシ樹脂中の塩素原子に対して1.5~2.0当量となる割合にすることが好ましい。

【0025】ここで、使用し得るビスフェノール類は、特に制限されず、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA等が挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果が顕著になる点からビスフェノールAが好ましい。

【0026】また、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)中の $\alpha$ グリコール含有量を0.03~0.07meq/gの範囲にするには、工程2で得られる中間液状エポキシ樹脂は、 $\alpha$ -グリコール含有量が、0.04~0.1meq/gであることが好ましい。その他、生成した中間液状エポキシ樹脂の性状は、特に制限されるものではないが、エポキシ当量160~230g/eq、なかでも170~210g/eq、粘度1,000~100,000cps、なかでも3,000~40,000cpsの範囲が、また、工程3の高分子量化反応における取り扱い

が容易である点から好ましい。

【0027】次に、工程3として、中間液状エポキシ樹脂に更にビスフェノール類を反応させることによって、より高分子量で、かつ、 $\alpha$ -グリコール量の高いエポキシ樹脂を得ることができる。

【0028】反応方法としては、特に制限されるものではないが、中間液状エポキシ樹脂とビスフェノール類を反応容器に仕込み、反応触媒を加え、不活性ガス封入下で攪拌しながら加熱し、攪拌しながら反応させる方法が挙げられる。

【0029】ここで、使用し得るビスフェノール類は、特に制限されず、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA等が挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果が顕著になる点からビスフェノールAが好ましい。

【0030】工程3の反応に使用される反応触媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属塩類、トリブチルアミン等のアミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類等、エポキシ基とフェノール性水酸基の反応に使用される触媒が何れも使用できる。

【0031】この反応の反応温度は100~250℃であることが好ましい。即ち、100℃以上では反応の進行が速く、反応長時間が短くなる他、250℃以下ではエポキシ基の副反応が起こりにくく、目的とするエポキシ当量への調整が容易になる。

【0032】この様にして得られる固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)は、 $\alpha$ -グリコール含有量が0.03~0.07meq/gで、かつ、加水分解性塩素が200ppm以下の範囲となり、貯蔵安定性が飛躍的に改善される。

【0033】また、得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量や熔融粘度は、中間液状エポキシ樹脂とビスフェノール類との仕込み比率や、樹脂構造に依存するため特に制限されないが、耐ブロッキング性、粉体塗料の製造が容易である点から、既述の通り、エポキシ当量500~1500g/eq、なかでも740~1300g/eq、希釈粘度(樹脂分40%ジエチレングリコールモノブチルエーテル溶液での25℃におけるガードナー粘度)でC~Z9、なかでもX~Z7の範囲が好ましい。

【0034】また、得られた固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)は、既述の通り、 $\alpha$ -グリコール含有量が0.03~0.07meq/gの範囲で、かつ、加水分解性塩素量が、200ppm以下であるが、更に、粉体塗料の硬化性と貯蔵安定性とのバランスが一層優れたものとなる点から、 $\alpha$ グリコール量は0.03~0.07meq/gの範囲で、かつ、加水分解性塩素は100ppm以下であることが好ましい。

【0035】本発明で用いられる固形ビスフェノール型

エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量は特に制限されるものではないが、耐ブロッキング性、粉体塗料化の容易さの点から500g/eq~1500g/eqであることが好ましく、特にこれらの効果が顕著である点からエポキシ当量740g/eq~1300g/eqであることが好ましい。

【0036】また、本発明の効果を損なわない範囲で、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂等のその他の多官能性エポキシ樹脂を併用してもよい。

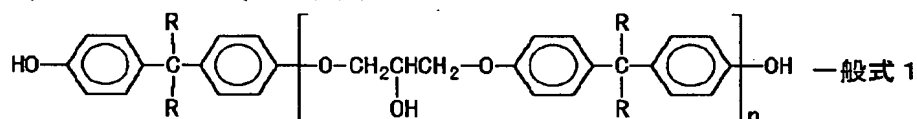
【0037】次に、本発明で用いられるフェノール系硬化剤(B)としては、特に限定されるものではなく、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール型ノボラック樹脂等のノボラック樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール

S、テトラプロモビスフェノールA等のビスフェノール類、該ビスフェノール類を該ビスフェノール類のジグリシジルエーテルで高分子量化するか、或は、エピクロルヒドリンと該ビスフェノール類とを後者が過剰となる割合で反応させて得られるビスフェノール系樹脂が挙げられる。これらの中でも、塗膜の可撓性、密着性の点から、ビスフェノール類、及び、ビスフェノール系樹脂に代表されるビスフェノール系硬化剤が好ましい。

【0038】このビスフェノール系硬化剤のなかでも特に下記一般式1で示されるビスフェノール型フェノール樹脂が塗膜の可撓性、密着性および強度の点から好ましい。

【0039】

【化2】



【0040】(式中、Rは水素原子もしくは炭素原子数1~4のアルキル基、フェニル基であり、nは0~6の整数である。)

【0041】この様なフェノール化合物の中でも特に、Rがメチル基であることがピンホール防止性、耐食性等の点で好ましい。

【0042】また、本発明においては、上記フェノール系硬化剤(B)と共に、イミダゾリン系化合物、ジシアンジアミド、ポリカルボン酸ヒドラジド及びその誘導体等のその他の硬化剤(B')を併用することが好ましく、特にジシアンジアミドが塗膜の可撓性、密着性および強度が著しく良好となる点から好ましい。特に、硬化剤(B)として上記一般式1で表される樹脂と、硬化剤(B')としてジシアンジアミドとを併用することが、可撓性、密着性および強度の改善効果が顕著なものとなる。

【0043】上記した硬化剤(B)及び硬化剤(B')の使用量は特に制限されるものではないが、当量基準で、(固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基)/(硬化剤(B)及び硬化剤(B')中の活性水素の合計)=(1.0/0.6)~(1.0/1.2)となる割合であることが好ましい。また、必要に応じてイミダゾール等の硬化促進剤を併用してもよい。

【0044】本発明の鋳鉄管用粉体塗料は、必要に応じて体質顔料/又は着色材、例えば硫酸バリウム、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、シリカ、マイカ、アルミナ、カーボンブラック、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーなどを配合することができる。これらの体質顔料/又は着色材の使用量は特に限定されるものではないが、粉体塗料中10~50重量%となる範囲であることが好ましい。

【0045】かかる材料を用いての粉体塗料化は、通常の方法にて行うことができる。即ち、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び硬化剤(B')に、更に必要に応じて、体質顔料/又は着色材、その他の添加剤などを粗粉碎、配合し、この配合物をヘンシェルミキサーなどを用いて十分に粉碎、混合した後加熱されたエクストルーダーを用いて溶融混練し、冷却後粉碎、分級して得られる。

【0046】この様にして得られる本発明の鋳鉄管用粉体塗料は、平均粒子径20~150であることが好ましい。

【0047】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】合成例1

攪拌機、温度計、冷却器付きデカンターを付したフラスコにエピクロルヒドリン370g(4モル)と3%水酸化ナトリウム111gを入れ90℃で2時間分撹拌した。

【0049】撹拌を停止し、エピクロルヒドリン層をサンプリングし、グリシドール含有量を測定した所、4.5重量%であった。水層を分離除去した後、ビスフェノールA228g(1モル)を加え溶解し、それに、減圧下、70℃で48%水酸化ナトリウム水溶液158g(1.9モル)を撹拌しながら適下した。その間、フラスコを加熱し続け、エピクロルヒドリンをフラスコ内に戻し続けた。

【0050】更に、30分間撹拌を続けた後、エピクロルヒドリンを150℃で蒸留回収後、トルエン440gと水170gを加え、生成した塩化ナトリウムを溶解し撹拌を止め、分液により塩化ナトリウム水層を除去した。

【0051】次に、5%水酸化ナトリウム水溶液115gを加え、80℃にて1時間攪拌後、攪拌を止め、分液により水層を除去した。更に、水170gを加えて水洗し、水層を棄却した後、脱水、濾過工程を経てトルエンを蒸留回収、中間物である液状エポキシ樹脂を得た。この中間液状エポキシ樹脂性状は表-1の通りであった。

【0052】四つ口フラスコに、上記手法で合成した液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂70.4重量部に、ビスフェノールA39.6重量部を採り、水酸化ナトリウム100ppmを添加し、窒素気流下140℃で8時間加熱攪拌した。得られた樹脂は、エポキシ当量910g/eq、粘度S-T（不揮発分40%のトルエン溶液でのゲル粘度）、融点100℃であった。

#### 【0053】合成例2

エピクロヒドリンと3%水酸化ナトリウムの反応時間を3時間とし、5%水酸化ナトリウム水溶液100gとする以外は、実施例1と同様の工程操作を用い中間物である液状エポキシ樹脂を得た。この中間液状エポキシ樹脂性状は表-1の通りであった。

【0054】この液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノールAを表-1の仕込み比率で用い、合成例1と同様にして反応を行い、樹脂2を得た。合成物性状は表-1の通りであった。

#### 【0055】合成例3

5%水酸化ナトリウム水溶液100gとする以外は、実施例1と同様の工程操作を用い中間物である液状エポキシ樹脂を得た。この中間液状エポキシ樹脂性状は表-1の通りであった。

【0056】この液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノールAを表-1の仕込み比率で用

い、合成例1と同様にして反応を行い、樹脂3を得た。合成物性状は表-1の通りであった。

#### 【0057】合成例4

5%水酸化ナトリウム水溶液85gとする以外は、実施例1と同様の工程操作を用い中間物である液状エポキシ樹脂を得た。この中間液状エポキシ樹脂性状は中間物である液状エポキシ樹脂を得た。この中間液状エポキシ樹脂性状は表-1の通りであった。

【0058】この液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノールAを表-1の仕込み比率で用い、合成例1と同様にして反応を行い、樹脂4を得た。合成物性状は表-1の通りであった。

#### 【0059】合成例5

市販の液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（「EPICLON 840S」大日本インキ化学工業社製、EE=184）、及び、ビスフェノールAを表-1の仕込み比率で用い、合成例1と同様にして反応を行い、樹脂3を得た。

【0060】合成物性状は表-1の通りであった。

#### 【0061】合成例6

エピクロヒドリンと3%水酸化ナトリウムの反応時間を3.5時間とする以外は、実施例1と同様の工程操作を用い中間物である液状エポキシ樹脂を得た。この中間液状エポキシ樹脂性状は表-1の通りであった。

【0062】この液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノールAを表-1の仕込み比率で用い、合成例1と同様にして反応を行い、樹脂6を得た。合成物性状は表-1の通りであった。

#### 【0063】

【表1】

表-1

合成例	1	2	3	4	5	6
中間液状エポキシ樹脂性状						
EE(g/eq)	187	189	190	190	184	191
$\alpha$ グリコール(meq/g)	0.07	0.05	0.07	0.07	0.02	0.14
加水分解性塩素(ppm)	104	145	145	275	100	110
仕込み						
中間液状エポキシ樹脂	60.3	70.6	70.7	70.7	69.9	70.8
ビスフェノールA	39.7	29.4	29.3	29.3	30.1	29.2
合成物性状						
EE(g/eq)	910	905	907	910	900	920
軟化点	100	99	100	99	98	101
粘度	S-T	S-T	S-T	S-T	S-T	S-T
$\alpha$ グリコール(meq/g)	0.05	0.035	0.05	0.05	0.015	0.10
加水分解性塩素(ppm)	75	105	100	280	70	80
エポキシ樹脂名	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6

#### 【0064】実施例1～5及び比較例1～4

表-2に記載の成分を粗粉碎したのち、表-2に記載の割合で配合し、ヘンシェルミキサーを用いて十分に粉

砕、混合した。その後、110℃に加熱されたエクストルーダーを用いて熔融混練し、押出し、冷却後粉碎、分級して粒径20～50 $\mu$ mの粉体塗料を得た。

【0065】得られた粉体塗料を用いて、各実施例並びに比較例のゲルタイム、貯蔵安定性、硬化塗膜の外観、耐衝撃試験、エリクセン試験、塩水噴霧テスト、耐水性の評価を以下の基準に従って行った。

【0066】尚、硬化塗膜の外観、耐水性の試験は、得られた粉体塗料を150mm×70mm×7.0mmの大きさのダクタイル鋳鉄片にショットブラストを行い酸化スケールを除去した後、150～180℃に加熱した試験片の表面に吹き付け塗装したのち放冷して、厚さ80～120μmの塗膜を形成して評価を行った。

【0067】また、耐衝撃試験及び塩水噴霧試験は、150mm×70mm×2.0mmの鋼板を、エリクセン試験は、90mm×90mm×1.2mmの鋼板を用い、同様にそれぞれ80～120μmの塗膜を形成して評価を行った。

【0068】(ゲルタイム) 200℃でキュアプレートで測定

(貯蔵安定性) [40℃1週間保持後のゲルタイム/調整直後のゲルタイム]×100

(耐衝撃試験) JIS K 5400-1990の8・3・2 (デュボン式衝撃試験) により試験した。

(エリクセン試験) JIS Z 2247のA法により評価した。

(塩水噴霧試験) 塗膜面に基材に達する傷を入れ、35℃で5%NaCl水溶液を500時間連続噴霧して塗膜の状態および傷口にナイフをいれてのクリープの剥離幅を調べた。

【0069】

【表2】

表-2

	実1	実2	実3	実4	実5	比1	比2	比3	比4
樹脂1	100				95				
樹脂2		100	100						
樹脂3				100					
樹脂4						100			
樹脂5							100		
樹脂6								100	
EPICLON 4050									95
EPICLON N-690					5				5
ビキア170	14.1	14.1	14.1	14.1	16.3	14.1	14.1	14.1	15.8
DICY	1.4	1.4	-	1.4	1.6	1.4	1.4	1.4	1.6
2MZ	0.14	0.14	0.14	0.14	0.16	0.14	0.14	0.14	1.16
TiO <sub>2</sub>	7.2	7.2	7.2	7.2	8.9	7.4	7.2	7.2	7.3
BaSO <sub>4</sub>	21.7	21.7	21.7	21.7	26.7	22.1	21.7	21.7	22.0
ゲルタイム(秒/200℃)	22	22	28	22	18	25	22	23	21
貯蔵安定性 (%/40℃×4W)	95	82	82	86	77	68	72	72	61
耐衝撃試験(cm)	40	40	40	40	40	40	40	40	30
エリクセン試験	4	4	3	4	2	4	3	3	2
塩水噴霧テスト状態 クリープ幅(mm)	1	<1	2	<1	3	<1	<1	<1	5

【0070】(表中、「EPICLON 4050」は、大日本インキ化学工業社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、EE=950、「EPICLON N-690」は大日本インキ化学工業社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、EE=200、7.3核体、「2MZ」は四国化成工業社製メチルイミダゾール、「ビキア170」は油化シェルエポキシ社製ビスフェノールA型硬化剤(ビスフェノールAと、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルとの反応物)、フェノール性水酸基含有率3.0meq/g)

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、硬化性に優れると同時に、貯蔵安定性が著しく改善され、更に防食性、密着性、耐水性、耐薬品性および機械的特性といった塗膜物性にも良好な鋳鉄管用粉体塗料を提供できる。



## フロントページの続き

(72)発明者 喜多川 真好  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番地19号  
株式会社栗本鐵工所内  
(72)発明者 道浦 吉貞  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番地19号  
株式会社栗本鐵工所内

(72)発明者 出口 高亮  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番地19号  
株式会社栗本鐵工所内  
(72)発明者 花野 一仁  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番地19号  
株式会社栗本鐵工所内  
(72)発明者 斉藤 昌彦  
大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番地19号  
株式会社栗本鐵工所内